# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

© 2002 MicroPatent

# MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

# 1. WO2001000022A1 20010104 METHOD AND COMPOSITION FOR PROTECTING SANITARY WARE AGAINST CONTAMINATION

Assignee/Applicant: H F F F HAUT FOURNEAU FORGES E

AP\_\_BROISSIA GERALD DE AP\_\_HULAK ISABELLE

Inventor(s): DE BROISSIA GERALD; HULAK ISABELLE Priority (No,Kind,Date): FR9908013 A 19990623 A Application(No,Kind,Date): FR0001750 W 20000623

**IPC:** 7A 01N 25/24 A

Language of Document: FRE

Abstract:

The invention concerns a method for protecting users of sanitary ware against biological contamination by contact, which consists in painting said items with an anti-contaminating coating composition comprising a biocidal agent including at least a compound with essentially bactericidal activity, in a proportion ranging between 0.3 and 6 wt. %, preferably between 0.5 and 5 wt. %, relative to the coating composition total weight. The invention is characterised in that the bactericidal agent contains at least a compound of the isothiazole family combined with a aryloxy-alcohol, preferably with a fungicidal compound such as alkylated derivatives of isothiazolinone and/or derivatives of benzimidazole or of iodo-propynyl with carbamate function.

AB		
Legal Status: Date +/- 20010104(+)	Code AK	Description DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD
		MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
20010104(+)	AL	DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG
20010228	121	EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION
20020123	NENP	NON-ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : RU;
20020425	REG	REFERENCE TO NATIONAL CODE: DE;: 8642;
20020828 (-)	122	EP: PCT APP. NOT ENT. EUROP. PHASE

# (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



### TO DESCRIPT OF THE PROPERTY OF

#### (43) Date de la publication internationale 4 janvier 2001 (04.01.2001)

#### PCT

# (10) Numéro de publication internationale WO 01/00022 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A01N 25/24, 39/00, 43/80
- (21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01750

- (22) Date de dépôt international: 23 juin 2000 (23.06.2000)
- (25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité:
  - 99/08013 23 juin 1999 (23.06.1999) Fi
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): S.A.H.F.F.F. HAUT FOURNEAU, FORGES ET FONDERIES [FR/FR]; F-08380 Signy le Petit (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DE BROIS-SIA, Gérald [FR/FR]; 18, avenue du 11 Novembre, F-92190 Meudon (FR). HULAK, Isabelle [FR/FR]; 48, rue René Benay, F-95370 Montigny les Cormeilles (FR).
- (74) Mandataire: THIBON LITTAYE, Annick; Cabinet Thibon Littaye, 11, rue de l'Etang, F-78160 Marly-le-Roi (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont recues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: METHOD AND COMPOSITION FOR PROTECTING SANITARY WARE AGAINST CONTAMINATION
- (54) Titre: PROCEDE ET COMPOSITION DE PROTECTION CONTRE LA CONTAMINATION POUR ARTICLES SANI-TAIRES
- (57) Abstract: The invention concerns a method for protecting users of sanitary ware against biological contamination by contact, which consists in painting said items with an anti-contaminating coating composition comprising a biocidal agent including at least a compound with essentially bactericidal activity, in a proportion ranging between 0.3 and 6 wt. %, preferably between 0.5 and 5 wt. %, relative to the coating composition total weight. The invention is characterised in that the bactericidal agent contains at least a compound of the isothiazole family combined with a aryloxy-alcohol, preferably with a fungicidal compound such as alkylated derivatives of isothiazolinone and/or derivatives of benzimidazole or of iodo-propynyl with carbamate function.
- (57) Abrégé: Pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la contamination biologique par contact, la présente invention propose notamment de peindre ces articles au moyen d'une composition de revêtement anti-contamination qui comporte un agent biocide comprenant au moins un composé à activité essentiellement bactéricide, dans une proportion de 0,6 à 6 % en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 5 %, par rapport au poids total de la composition de revêtement. Il est notamment prévu que l'agent bactéricide comprenne au moins un composé de la famille des isothiazoles en combinaison avec un aryloxy-alcool, et de préférence avec un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone et/ou des dérivés de benzimidazole ou d'iodo-propynyle à fonction carbamate.



#### PROCEDE ET COMPOSITION DE PROTECTION CONTRE LA **CONTAMINATION POUR ARTICLES SANITAIRES**

présente invention concerne La principalement conception et la mise en oeuvre de compositions à base de liants de 5 résines organiques durcissables, notamment quand celles-ci sont faites pour servir en couches de revêtement superficiel, sous la forme de ce que l'on appelle communément des peintures. En pratique, ce terme désigne non seulement les peintures proprement dites, qui comportent des charges les rendant opaques, mais aussi 10 par exemple les vernis transparents. Il n'est pas restrictif des modes d'application de la composition de peinture à l'état liquide, en général de préférence au pinceau ou autre outil d'étalement ou par pulvérisation, ni du fait qu'elle se présente en un seul ou plusieurs composants.

Pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la contamination biologique par contact, la présente invention propose notamment de peindre ces articles au moyen d'une composition de revêtement anti-contamination spécialement conçue. Elle a donc pour objet, non seulement un procédé de protection des articles 20 sanitaires contre la contamination biologique des utilisateurs, mais aussi une composition de revêtement convenant à la mise en oeuvre de ce procédé. Et bien entendu, elle vise également les articles traités conformément à ce procédé, donc peints en utilisant une peinture répondant à une telle composition.

15

25

En outre, l'invention ne se limite pas au traitement de la surface des articles sanitaires par application d'une composition de revêtement anti-contamination comme peinture au sens strict, appliquée liquide ou pâteuse en couche très mince sur l'article solide. C'est ainsi qu'elle concerne également une solution 30 équivalente consistant à introduire la composition anti-contamination dans la masse de matières thermo-plastiques constituant par polymérisation les articles susmentionnés, du moins en surface, et que dans ce cadre elle peut aussi être introduite en surmoulage au courss du durcissement de la composition thermo-plastique de base.

Un exemple particulièrement frappant d'article demandant une protection du genre visé par l'invention concerne les sièges abattants pour cuvette de W-C, compte tenu de leur utilisation répétée, impliquant souvent des personnes différentes. Quelles que 5 soient les précautions que ces personnes prennent, il n'est pas dans les usages d'escompter qu'elles lessivent le siège à chaque emploi ni qu'elles aient fait leur toilette juste avant de s'en servir. Il existe donc des risques importants de transmission des facteurs de contamination d'un utilisateur à l'autre.

Toutefois, des circonstances semblables se trouvent pour bien d'autres matériels dont il est souhaitable d'améliorer les conditions de propreté sanitaire, notamment vis-à-vis de contacts fréquents avec la peau humaine, ou d'une manière plus générale, avec des tissus biologiques qui retiennent et véhiculent avec eux 15 des agents contaminants microbiologiques. Au sens où l'entend l'invention. la notion d'article sanitaire s'étend à tous ces matériels et à leurs équivalents.

10

Dans un tel contexte, il est parfaitement usuel de traiter les surfaces par des solutions dégraissantes et désinfectantes, ne 20 serait-ce que par des solutions savonneuses et de simples compositions chlorées dans les applications ménagères. Dans ce cas on n'assure pas d'effet durable. Et pour des lieux publics notamment, l'utilisateur risque fort de douter de la qualité du nettoyage opéré avant son passage, si bien que l'on en est venu à 25 commercialiser des feuilles de papier à la forme des abattants de W-C et des distributeurs déroulant un film protecteur en plastique, de telle sorte que chaque utilisateur ne touche pas la surface qui a été touchée par un utilisateur précédent. Il est manifeste que ces solutions utilisées suivant l'art antérieur manquent de confort et de 30 commodité d'emploi, si tant est qu'elles ne deviennent pas totalement inefficaces par négligence des utilisateurs.

On connaît par ailleurs des peintures ou vernis dont la composition est élaborée avec addition d'agents biocides divers, visant en général à améliorer la durée de conservation en pot, donc 35 choisis pour être actifs en milieu liquide et non aéré. Certains de ces additifs incorporés dans des peintures sont prévus pour avoir un effet destructeur des populations de micro-organismes s'apparentant aux algues et champignons. On peut ici citer la demande de brevet internationale WO 97 46627 pour ce qu'elle décrit d'une peinture de protection du bois conçue pour éviter le jaunissement à la lumière.

Cependant, on a pu observer que les peintures connues contenant divers agents biocides ne donnent pas satisfaction pour les applications particulières auxquelles on s'intéresse ici. Par exemple, les agents antifongiques que l'on incorpore dans des peintures devant résister aux intempéries ou à des expositions en milieu humide, notamment en milieu marin, sont destinés à retarder l'accrochage et le développement des moisissures ou du plancton marin, c'est-à-dire de souches fongiques dont les particules sont de dimensions importantes par rapport aux particules de la dimension des levures qui constituent les mycoses caractéristiques des pathologies humaines.

Les conditions auxquelles sont soumis les articles sanitaires considérés dans les applications préférées de l'invention sont toutes différentes. L'exposition à un milieu aqueux n'est jamais que temporaire, et c'est à sec que se produit le contact avec la peau des utilisateurs, qui en outre est normalement plutôt grasse que mouillée. Or, en conclusion de toute une série d'essais, on a pu observer que, dans ces conditions, le risque de contamination fongique est relativement modeste, alors que parallèlement, le risque de rétention et développement de bactéries liées aux pathologies humaines est beaucoup plus important.

Ainsi, pour satisfaire au mieux aux besoins de la pratique, tels que, du moins pour partie, ils ont été rappelés ci-dessus, l'invention a pour objet un procédé pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la contamination biologique par contact entre les articles utilisés et la peau humaine, dans les conditions que l'on rencontre dans les cabinets d'aisance et autres cabinets de toilette où notamment un siège de W-C est disponible pour des utilisations répétées et accessible à des utilisateurs variés. Dans de telles conditions, le problème est différent de celui dont traite par

exemple la demande de brevet européen EP 0 328 421, en considérant des matériels de chirurgie en milieu hospitalier.

Le procédé de l'invention consiste essentiellement à constituer ces articles, au moins en surface, par une composition anti-contamination comportant, dans un liant à base de résines organiques à durcissement par polymérisation ou réticulation, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide, avantageusement dans une proportion comprise entre 0,3 et 6 % en poids du poids total de la composition globale, ledit agent biocide comprenant au moins un composé la famille des aryloxy-alcools, de préférence en combinaison avec un composé à groupe isothiazole.

Suivant un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ladite composition pour articles sanitaires, notamment pour sièges de cuvettes de W-C et plus particulièrement pour les abattants dont ils sont couramment constitués, se présente sous forme de peinture à appliquer en revêtement dans laquelle l'agent biocide est présent dans un liant durcissable à base de résines organiques.

Suivant des modes de réalisation préférés dans la pratique industrielle, la composition filmogène est à base de résines thermo20 durcissables se présentant sous la forme de deux constituants, conservés séparément jusqu'à être mélangés au moment de l'application de la peinture sur l'article à traiter, ces deux constituants étant additionnés d'un diluant lors du mélange. Plus particulièrement, lesdites résines thermo-durcissables peuvent être du type polyuréthanne ou acrylique, les résines polyuréthannes correspondant à la mise en oeuvre d'une peinture à diluant organique et les résines acryliques à la mise en oeuvre d'une peinture à diluant aqueux.

De ce fait, l'invention tire un intérêt synergique d'avantages que l'on connaît déjà de ce genre de compositions et de leurs conditions de durcissement conduisant au revêtement final. En particulier, une peinture conduisant à une pellicule superficielle bien lisse et non poreuse combine ses effets propres avec ceux de l'agent biocide pour freiner la contamination biologique, car le revêtement obtenu a moins tendance que les revêtements rugueux

ou poreux à retenir les poussières ainsi que les milieux favorables à la prolifération des agents contaminants qui s'accumulent avec elles. Il est apparu en outre que les propriétés du revêtement conduisent à une meilleure durabilité de l'effet biocide visé, ce qui constitue un atout important pour des articles d'équipement que l'on ne renouvelle pas souvent.

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention, on a mis en évidence un effet synergique dû à la combinaison de plusieurs composés chimiques pour constituer l'agent biocide susdit. De ce fait, dans des compositions préférées suivant l'invention, ledit agent biocide comprend au moins un composé de la famille des bactéricides à groupement isothiazole, et de préférence parmi eux un composé du type benzo-isothiazolinone, en combinaison avec un composé aryloxy-alcool, ce dernier étant notamment du phénoxy-éthanol ou un composé analogue apte comme lui à provoquer des dégradations de la paroi cellulaire des micro-organismes.

Et il est encore plus avantageux de lui faire comprendre un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone, de préférence un tel dérivé dont la formule comporte en outre une fonction carbamate, et/ou un composé à chaîne insaturée halogénée, notamment du type iodo-propynyle, dont la formule comporte une fonction carbamate. Les carbamates permettent d'enclencher la production de gaz carbonique, toxique pour les bactéries et micro-organismes, à la surface de la matière, et les iso-thiazolinones empêchent notamment la reproduction ou la production des enzymes des micro-organismes vivant dans le contexte de l'invention. Dans les isothiazolinones alcoylées, l'exemple type est la 2-méthyl 3-isothiazolinone, mais un dérivé où le substituant de l'atome d'azote du cycle thiazole est à chaîne longue (comprenant 5 à 12 atomes de carbone par exemple) peut être préférable pour des questions de solubilité.

D'autres composés venant avantageusement compléter une formulation à utiliser suivant l'invention comprennent les isothiazolinones halogénées, telles que la 5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone, les dérivés alcoylés de benzimidazole à fonction

carbamate, tels que le méthylcarbamate de benzimidazole, la diméthylthiourée, les acides à chaîne longue insaturée tels que l'acide undécanoïque, ces acides étant avantageusement fonctionnalisés par un groupe ammonium quaternaire.

Par ailleurs, et notamment avec les agents biocides cidessus définis, tels que sélectionnés pour une composition de peinture à base de résines polyuréthannes ou acryliques, la proportion d'agent biocide est de préférence comprise entre 0,5 et 5 % en poids, et notamment de l'ordre de 1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition globale.

Par ses différentes caractéristiques, telles qu'elles ont déjà été soulignées et telles qu'elles seront plus complètement détaillées plus loin, la présente invention apporte une solution particulièrement adaptée au traitement de surface des articles que l'on a dit sanitaires. Elle permet de répondre au mieux au souci de propreté et d'absence de prolifération microbiologique risquant de contaminer les utilisateurs, notamment en évitant la diffusion des facteurs bactériens dont le contact répété avec la peau des individus favorise le développement. Autrement dit, le matériau constituant les articles considérés, du moins en leur surface accessible, se désinfecte de soi-même pendant tout le temps que dure le revêtement, au lieu d'être seulement prévu à surface lisse et forte densification pour des questions de commodité de lavage.

L'invention s'applique ainsi en prévenant les risques de contamination entre des utilisateurs successifs par contact à sec de la peau avec un article d'usage courant, tel que les sièges de W-C et les matériels présents dans des cabinets de toilette à usage collectif. Toutefois, les compositions suivant l'invention peuvent aussi se révéler du plus utile pour constituer, par exemple, des plaques de propreté sur des montants de portes, des poignées, des rampes d'escalier ou autres lisses d'appui, des plaques d'interrupteurs électriques et autres organes de commande manuelle.

L'invention sera maintenant plus complètement décrite dans le cadre de ses caractéristiques préférées à l'aide d'exemples de

mise en oeuvre, lesquels bien entendu ne sont aucunement limitatifs, et à l'aide d'essais dont les résultats démontrent l'efficacité anti-contamination des compositions selon ces exemples quand elles servent de revêtement sur des articles sanitaires.

5

15

30

Il n'est pas inutile de rappeler ici que, contrairement à toutes les peintures classiques, le propos de l'invention n'est pas tant de protéger l'article sur lequel elle est appliquée, mais bien de protéger les hommes qui utilisent ces articles d'une contamination par contact, qui est d'autant plus à craindre que les mêmes articles 10 servent à des utilisateurs différents qui se succèdent et qui n'ont aucune raison de s'être lavés juste auparavant, et dans des conditions d'emploi qui rendent un nettoyage systématique difficile. De plus, il est important d'éviter les risques d'irritation de la peau et des muqueuses.

Dans les exemples qui suivent, sauf indication contraire, toutes les quantités seront exprimées en poids et tous les pourcentages seront exprimés en poids par rapport au poids total du mélange considéré. Par ailleurs, on s'est placé dans le cas d'articles destinés à des cabinets d'aisance à usage collectif, et plus 20 particulièrement encore à des pièces en matière composite de polymères de mélamine et de sciure de bois moulées sous la forme d'abattants pour lunettes de cuvettes de W-C.

Les compositions de revêtement utilisées sont des peintures à base de résines polyuréthannes. Comme il est usuel, il 25 s'agit de peintures à deux composants que l'on mélange au moment de l'emploi. Le premier constituant, représentant la base de peinture est un liant d'origine polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux). L'autre constituant est un durcisseur à base de composés à fonctions isocyanate.

Le durcissement de cette composition résulte de la copolymérisation et de la réticulation entre les deux composés chimiques. À l'ensemble on ajoute un diluant au moyen duquel on ajuste la viscosité au mode d'application choisi. Ce diluant est un solvant comportant en mélange de l'acétate d'éthyle (ou acétate de 35 méthoxypropanol) et de l'acétate d'éthyle-glycol.

Dans chacun des exemples ci-après, les agents biocides sont incorporés dans ce que l'on appelle la base de la peinture, à savoir le liant polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux). A ce sujet, on a également vérifié que l'addition à la peinture de référence classique d'un agent à effet essentiellement bactéricide n'a aucune incidence sur la durée de conservation en pot.

La composition totale de peinture est ensuite constituée par mélange du liant polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux) avec le durcisseur à base d'isocyanate, puis appliquée sur des abattants de siège de W-C, et après durcissement complet, le revêtement obtenu est soumis à différents essais. Ces essais sont conduits en comparant toujours le revêtement obtenu à partir d'une composition suivant l'invention à celui obtenu à partir de la même composition dépourvue d'addition d'agent biocide, utilisée en composition de référence.

Plus précisément, sur des articles réalisés en une matière composite de sciure de bois et de polymères organiques, on réalise l'application par pulvérisation d'une peinture répondant à la composition suivante :

Base polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux): 100 parts en poids.

Durcisseur: 20 parts en poids

Diluant: 20 parts en poids

20

25

(comprenant 20 % en poids d'acétate d'éthyle-glycol pour 80 % en poids d'acétate d'éthyle ou d'acétate de méthoxypropanol).

Les différentes pièces sont traitées en chaîne de manière automatique. Elles sont suspendues à des balancelles qui les entraînent d'abord dans une cabine de peinture par pulvérisation, où des robots projettent de la peinture sur les différentes faces des pièces. Ces dernières passent ensuite dans une étuve dans laquelle s'opère le durcissement, essentiellement par polymérisation à chaud, à une température de l'ordre de 50 à 60 °C.

Les peintures suivant l'invention diffèrent des peintures de référence par l'addition d'un agent biocide convenablement sélectionné pour apporter une activité essentiellement bactéricide, dont on a vérifié également l'efficacité et la durabilité dans le revêtement obtenu après cuisson. En pratique, cet agent biocide est chaque fois constitué d'un mélange au moins binaire, si ce n'est ternaire ou même quaternaire et plus, à partir de composés chimiques qui sont individuellement connus en eux-mêmes pour d'autres applications. La plupart des biocides considérés sont solubles dans les solvants organiques et dans l'eau.

Pour chaque exemple, on indique ci-après la nature précise des composés et leurs proportions respectives (exprimées en pourcentage en poids du poids total de la composition globale), d'où l'on peut constater que, d'une manière générale, la part de chaque composé dans le mélange constituant au total l'agent biocide est toujours du même ordre de grandeur. D'une manière plus précise, la part de chacun représente, de préférence, entre 1/4 et 4 fois la part de chacun des autres.

	Exemple	1	% en poids
20		Phénoxy-éthanol	0,5
		Benzo-isothiazolinone	0,5
	Exemple	2	% en poids
		Phénoxy-éthanol	0,5
	Exemple	3	% en poids
25		Phénoxy-éthanol	1
		Benzo-isothiazolinone	1
		3-iodo 2-propynyl butyl carbamate	0,5
		2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
	Exemple	4	% en poids
30		Phénoxy-éthanol	1
		Benzo-isothiazolinone	1

V	VO 01/00022	10	PCT/FR00/01750
		3-iodo 2-propynyl butyl carbamate 5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5 0,5
	Exemple	5	% en poids
		Phénoxy-éthanol	1
5		Benzo-isothiazolinone	1
		3-iodo 2-propynyl butyl carbamate	1
		2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
		5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
	Exemple	6	% en poids
10		Phénoxy-éthanol	1
		Benzo-isothiazolinone	1
		Méthylcarbamate de benzimidazole	0,5
		2-octyl 3-isothiazolinone	0,5
		5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
15	Exemple	7	% en poids
		Phénoxy-éthanol	1
		Benzo-isothiazolinone	1
		Méthylcarbamate de benzimidazole	0,25
		2-octyl 3-isothiazolinone	0,25
20		5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
		2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	Exemple	8	% en poids
		Phénoxy-éthanol	0,5
		Benzo-isothiazolinone	0,5
25		Méthylcarbamate de benzimidazole	0,25
		2-octyl 3-isothiazolinone	0,25
		5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
		2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	Exemple	9	% en poids
30		Phénoxy-éthanol	0,5
		Benzo-isothiazolinone	1
		Diméthylthiourée	0,5

2-octyl 3-isothiazolinone	0,5
5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5

Les articles traités au moyen de ces exemples de peinture suivant l'invention ont été soumis à des essais divers qui ont permis de vérifier l'existence de l'activité recherchée, en procédant par comparaison avec la composition de référence n'ayant pas reçu d'ajout de composé biocide, appliquée sur des supports similaires, pour former un revêtement de la même épaisseur dans les deux cas, de l'ordre de 100 micromètres.

Tout d'abord, on a vérifié que même après cuisson, les revêtements font preuve d'une activité antifongique qui est efficace à détruire les levures choisies parmi des souches référencées de Candida Albicans qui peuvent s'y déposer dans les conditions d'emploi des abattants.

Toutefois, et comme on l'a déjà expliqué, les microorganismes qui ont tendance à se développer sur des abattants revêtus des peintures de référence (au lieu de recevoir le traitement par dépôt de peinture suivant l'invention) sont majoritairement des bactéries. On s'est donc attaché à déterminer l'efficacité du traitement sur deux types de bactéries, l'un de Gram positif l'autre de Gram négatif. On a choisi à cet effet des souches référencées de Staphylococcus Aureus et Pseudomonas Aeruginosa.

Pour chaque bactérie on a opéré de la manière suivante : mise en contact de solutions bactériennes calibrées à faible et forte concentration (10<sup>5</sup> et 10<sup>9</sup> cellules/ml respectivement) sur la surface peinte, repiquage des bactéries encore vivantes et mise en culture sur gélose, comptage des colonies et comparaison des résultats obtenus entre la peinture modifiée suivant l'invention et la peinture non modifiée de référence correspondante.

En admettant que l'activité bactéricide est obtenue à 100 % quand la diminution du nombre témoigne au moins d'une division par 10, on a pu conclure des essais que pour tous les exemples 1 à 9 cidessus, l'efficacité est obtenue à quasiment 100 % pour

Pseudomonas Aeruginosa quand la concentration initiale est à la valeur dite faible. Elle varie tout en restant supérieure à 70 % vis-àvis de cette même bactérie quand la concentration initiale est à sa valeur forte.

Les valeurs obtenues sont plus faibles, et néanmoins suffisantes en regard des conditions auxquelles les articles décrits se trouvent exposés, dans le cas de Staphylococcus Aureus, avec des variations s'étageant entre 30 % et 95 % environ, tant pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations.

10

30

Sans vouloir être limitatif dans l'interprétation scientifique que l'on pourrait en tirer, il semble ressortir de la qualité des résultats obtenus que les composés aryliques, dont le poids moléculaire est relativement élevé par rapport à leurs homologues alcoyliques, conjuguent leurs effets avec ceux auxquels on peut 15 attribuer un effet important contre le développement des bactéries, tant Gram positif que Gram négatif, pour faciliter une bonne répartition de ces derniers à travers le feuil de peinture, qui reste stable pendant la cuisson, puis tout au long de la durée de vie du revêtement, contribuant ainsi avantageusement à la pérennité de 20 l'activité. Le caractère quasi permanent des propriétés biocides conférées aux peintures polyuréthannes semble résulter d'une réaction chimique entre les isocyanates et les fonctions réactives des biocides, notamment celles du phénoxyéthanol. L'augmentation de viscosité, observée en incorporant le phénoxyéthanol à la 25 peinture polyuréthanne témoigne vraisemblablement de cette réaction chimique.

Les pièces des exemples précédents ont également été soumises à des essais de résistance aux agents chimiques et aux produits tachants.

On a utilisé pour cela des réactifs qui se trouvent traditionnellement dans les cabinets de toilette, et plus particulièrement dans les W-C pour nettoyer les cuvettes. Dans chaque cas, on a déposé le réactif sur la pièce peinte, préalablement nettoyée avec de l'eau chaude savonneuse puis 35 séchée avec un chiffon propre et sec. Après 2 heures de contact, on rince à l'eau et l'on examine s'il subsiste des taches ou si la peinture a été attaquée.

Pour chacune des compositions de peinture soumises aux essais, on a ainsi utilisé un produit nettoyant antitartre prévu 5 spécialement pour le nettoyage des cuvettes de W-C, une solution de soude caustique, de l'eau de Javel (hypochlorite de sodium), de l'acide urique pour rappeler les urines, et enfin de l'éosine, qui est un agent antiseptique courant présentant une forte coloration rouge.

Les résultats constatés sont toujours satisfaisants, du 10 moins autant que pour la même composition de peinture d'origine dans laquelle on n'a pas ajouté d'agent biocide. Il est à noter que la peinture étant de couleur blanche, toute altération créant une tache aurait été aisément visible. On a aussi vérifié que la surface du revêtement restait lisse et régulière.

D'autres essais ont montré, par l'absence de fissuration dans les zones du revêtement qui présentent une sensibilité notable en fonction de la forme géométrique de la pièce considérée et par l'absence de gonflement, que le revêtement ne subit pas d'altération en surface, d'une part après une exposition en étuve à 50 °C dans 20 une atmosphère à taux d'humidité relative de 100 % pendant 200 heures, d'autre part après immersion dans de l'eau à 65 °C pendant 1 heure. Dans ces essais, les examens ont été effectués après avoir observé un temps de séchage de 24 heures.

15

Il ressort de ces résultats que les composés choisis restent 25 parfaitement compatibles avec les constituants classiques des peintures à base de résines polyuréthannes, malgré les proportions relativement importantes auxquelles on a recours pour assurer l'effet bactéricide souhaité. D'autre part, et en plus d'observations à l'oeil nu et par spectrocolorimétrie qui ont confirmé la bonne conservation 30 de la teinte et du degré de brillance, on a soumis des échantillons à un test concernant le pouvoir d'adhérence.

Conformément à ce test, effectué selon la norme NF T30-03, on pratique des incisions en surface du revêtement au moyen d'un ruban adhésif présentant des arêtes tranchantes réparties selon une trame à maille carrée. On observe dans quelle mesure le revêtement s'écaille et se détache du substrat à l'endroit des incisions. Le résultat est jugé satisfaisant si la détérioration n'affecte pas plus de 5 % de la surface correspondant au quadrillage, ce qui s'est vérifié pour tous les exemples ci-dessus. Enfin, les revêtements se sont révélés exempts de danger d'intolérance pour les usagers. On n'a pas observé la moindre irritation de la peau ou des muqueuses dans les zones corporelles concernées ou même seulement susceptibles d'entrer en contact avec la surface des articles traités suivant l'invention.

Des résultats similaires à ceux présentés précédemment peuvent être obtenus en utilisant une peinture acrylique composée d'une résine acrylique hydroxylée (prépolymère dont les chaînes macromoléculaires comportent généralement deux à trois fonctions 15 alcools) et d'une résine mélamine-formol (classe des aminoplastes) qui réticulent à chaud pour former un polymère solide. l'ensemble étant additionné d'un diluant aqueux. Pour obtenir une peinture antide contamination à base résines acryliques, on avantageusement les compositions biocides décrites dans les 20 exemples 8 et 9 ci-dessus. Leur avantage est de présenter une teneur en phénoxyéthanol plus faible que dans les autres compositions, le phénoxyéthanol n'étant pas soluble dans l'eau. Quoi qu'il en soit, les peintures dont le solvant est l'eau étant généralement des émulsions, l'homme de l'art saura choisir un agent 25 émulsifiant compatible avec l'utilisation du phénoxyéthanol.

La description qui précède explique clairement comment l'invention permet d'atteindre les objectifs qu'elle s'est fixée, en démontrant que, sans perturber la résistance des revêtements aux agressions mécaniques et chimiques auxquelles sont exposés les sièges des toilettes, l'incorporation d'un agent biocide conformément à l'invention est efficace à éviter la prolifération microbiologique à partir des bactéries et levures qui risquent de s'y déposer au contact de la peau d'un utilisateur, et par là même d'éviter la contamination d'un utilisateur ultérieur.

#### REVENDICATIONS

1. Procédé pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires tels que les sièges de W-C contre la contamination biologique par contact à sec avec la peau, caractérisé en ce qu'il consiste à constituer ces articles au moins en surface par une composition anti-contamination comportant, dans un liant à base de résines organiques à durcissement par polymérisation, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide, tel qu'un agent comprenant notamment au moins un dérivé aryloxy-alcool, dans une proportion de 0,3 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5

10

15

20

25

30

- 2. Composition de revêtement pour articles sanitaires. convenant notamment pour protéger utilisateurs d'articles sanitaires tels que les sièges de W-C contre la contamination biologique par contact à sec avec la peau, caractérisée en ce que, dans un liant durcissable à base de résines organiques, elle comporte, dans une proportion de 0,3 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide comprenant au moins un composé à groupe isothiazole en combinaison avec un composé aryloxy-alcool.
- 3. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend au moins un composé du type benzo-isothiazolinone en combinaison avec un composé aryloxy-alcool.
  - 4. Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce que ledit aryloxy-alcool est du phénoxyéthanol.

- 5. Composition suivant la revendication 2, 3 ou 4, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à fonction carbamate.
- 6. Composition suivant la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone, notamment un tel composé dont la formule comporte une fonction carbamate.

5

10

15

20

25

- 7. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à chaîne insaturée halogénée comportant une fonction carbamate, tel que notamment le butylcarbamate d'iodo-propynyle.
- Composition 8. suivant l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé isothiazolinone halogéné, tel que la 5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone, et/ou un dérivé alcoylé de benzimidazole à fonction carbamate, tel que le méthylcarbamate de benzimidazole, et/ou de la diméthylthiourée, et/ou un acide à chaîne insaturée tel que l'acide undécanoique, avantageusement fonctionnalisé par un groupe ammonium quaternaire.
  - 9. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que ladite proportion d'agent biocide est comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, et notamment de l'ordre de 1 % à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisée en ce qu'elle est à base de résines polyuréthannes.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 00/01750

			01/110 00/	01/50
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N25/24 A01N39/00 A01N43	/80		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	diffication and IPC		
B. FIELDS	SEARCHED			
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classifi A01N	cation symbols)		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are include	ed in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, se	earch terms used)	
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data			
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages		Relevant to claim No.
X	EP 0 606 762 A (JAPAN SYNTHETIC LTD) 20 July 1994 (1994-07-20) page 2, line 3 - line 26	RUBBER CO		1
A	page 12, line 30 - line 34 page 6, line 27 - line 31			2-9
X	WO 93 09817 A (ROLLEN JARL ERIK 27 May 1993 (1993-05-27) page 1, line 5 - line 10	<b>)</b>		1
A	page 4, line 15 - line 21			2-9
		-/		
			•	
X Funt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family mea	mbers are listed in	A SARAY
	itegories of cited documents:		Illusio die iloteci ili	Tan No.
"A" docume	ont defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	"T" later document publish or priority date and no cited to understand th	ot in conflict with th	ne application but
"E" earlier d	document but published on or after the international late	invention "X" document of particular cannot be considered	relevance; the cla	imed invention
citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular cannot be considered	tep when the docu relevance; the clai	ment is taken alone Imed Invention
other n	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means manner or any published prior to the international filing date but an the priority date claimed	document is combined menta, such combinat in the art.  "&" document member of the	d with one or more tion being obvious	to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the		
19	9 October 2000	26/10/200	0	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.8. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Authorized officer		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Decorte	ח	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation No
PCT/FR 00/01750

		PCT/FR 00	0/01/50
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 December 1996 (1996-12-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 339155, KOBAYASHI, FUMITO ET AL: "Antimicrobial cards for infection prevention" XP002133713		1
A	abstract & JP 08 238871 A (KYODO PRINTING CO LTD, JAPAN) 17 September 1996 (1996-09-17)		2-9
X	US 5 037 989 A (WILLINGHAM GARY L ET AL) 6 August 1991 (1991-08-06) claims 8-14 column 2, line 59 -column 3, line 2 column 3, line 29 -column 4, line 2		2,4
<b>X</b>	WO 97 20464 A (TROY CORP ;HAHN LOTHAR (DE)) 12 June 1997 (1997-06-12) claims 1,19	·	2,4-7
X A	WO 97 46627 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TAKAHASHI TOSHIHITO (JP); UKACHI TA) 11 December 1997 (1997-12-11) cited in the application page 1, line 13 -page 2, line 11 page 20, line 3 -page 22, line 7 page 3, line 20 -page 4, line 7		1 10
X	EP 0 328 421 A (UNIV COLUMBIA) 16 August 1989 (1989-08-16) claims 1,2		1
Α	·		10
X	US 3 920 836 A (MCINTOSH ROBERT H ET AL) 18 November 1975 (1975-11-18) column 1, line 7 -column 3, line 15		1
			·

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 00/01750

Patent document ited in search report		Publication date	P	atent family member(s)		Publication date
P 0606762	A	20-07-1994	DE	6932016	7 D	10-09-1998
-1 0000702	^	20 07 1994	DE	6932016		21-01-1999
			JP	624009		
						30-08-1994
			US	561456	В А —————	25-03-1997
NO 9309817	Α	27-05-1993	SE	46941		05-07-1993
			AU	66421	5 B	09-11-199!
			AU	295909	2 A	15-06-1993
•			BR	920679	1 A	31-10-199!
			CA	212233	5 A	27-05-1993
			ΕP	061438	0 A	14-09-1994
			FI	94231		18-05-1994
			JP	750124		09-02-1999
			MX	920666		31-05-1994
			NO	94184		24-05-1994
			SE	910343		22-05-199
			US	560389		
	~					18-02-1997
JP 8238871	Α	17-09-1996	NONE			
US 5037989	Α	06-08-1991	AT	13383	3 T	15-02-1996
	7.	00 00 1771	AU	64376		25-11-1993
			AU	740889		10-10-199
			CA	203898		
					2 A	06-10-1993
			DE	6911691		21-03-1996
			DE	6911691		05-09-1996
			EP	045091		09-10-1991
	•		ES	208410		01-05-1996
			HU	21325		28-04-1997
			ΙE	7569		10-09-1997
			IL	9774		29-06-1995
			JP	422137		11-08-1992
			KR	17160		01-02-1999
			PT	9725	9 A,B	31-01-1992
W0 9720464	A	12-06-1997	AU	129059		27-06-1997
			US	573336	2 A	31-03-1998
WO 9746627	Α	11-12-1997	JP	932413	5 A	16-12-1997
			AU	298189		05-01-1998
 EP 0328421	Α	16-08-1989	US	501909	6 A	28-05-1991
	••	10 00 1707	AT	8809		15-04-1993
			AU	298958		17-08-1989
			AU	63676		
						06-05-1993
			ΑU	792299		03-10-1991
			DE	6890593		19-05-1993
			DE	6890593		05-08-1993
			JP	201707		22-01-1990
	•		· JP	709003		04-10-1995
			US ·	513309	0 A	28-07-1992
			US	561633	8 A	01-04-1997
US 3920836	Α	18-11-1975	US	392856		23-12-1975

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALI

	ALL DE RECHERCHE INTERNATIO	NALE	Dema	stionale No
			PCT/FR 00	/01750
A. CLASSE CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE A01N25/24 A01N39/00 A01N43/8	0		
Selon la clas	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifi	ication nationale et la (	CIB	
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
CIB 7	tion minimale consultée (système de classification sulvi des symboles A01N			
	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure o			
1	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale ternal, CHEM ABS Data, WPI Data	(nom de la base de do	mées, et si réalisat	ole, termes de recherche utilisée)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertine	nts ·	no. des revendications visées
X	EP 0 606 762 A (JAPAN SYNTHETIC R LTD) 20 juillet 1994 (1994-07-20) page 2, ligne 3 - ligne 26	UBBER CO		1
A	page 12, ligne 30 - ligne 34 page 6, ligne 27 - ligne 31 			2-9
X	WO 93 09817 A (ROLLEN JARL ERIK) 27 mai 1993 (1993-05-27) page 1, ligne 5 - ligne 10 page 4, ligne 15 - ligne 21			1
<b>c</b>		/		2-9
				·
X Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les document	ts de families de bre	evets sont indiqués en annexe
"A" docume conside "E" docume ou apri "L" docume priorité autre c "O" docume une ex "P" docume	ant définissant l'état général de la technique, non diré comme particulièrement pertinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international de cette date in pouvant jeter un doute sur une revendication de lou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'inciquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	date de priorité et technique pertiner ou la théorie consi X" document particulié être considérée co inventive par rapp Y" document particulié ne peut être considere le document locument locument locument locument locume	n'appartenenant pa it, mais cité pour co ituant la base de l'it irement pertinent; l'i irement pouvelle ou co ort au document coi rement pertinent; l'i dérée comme implient nt est associé à un me nature, cette cor o du métier	mprendre le principe nvention nven tion revendiquée ne peut omme impliquant une activité nsidéré isolément nven tion revendiquée quant une activité inventive ou plusieure autres mbinaison étant évidente
Date à laque	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition d	lu présent rapport d	e recherche internationale
19	9 octobre 2000	. 26/10/20	000	
Nom et adres	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Fonctionnaire autor		
1	(. 01010) 01010010	1.	, -	

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 00/01750

C (autha) A	PCT/FR DCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	00/01750
Catégorie		no. des revendications visées
	The state of the s	THO. Ges revendications visees
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 décembre 1996 (1996-12-23) Columbus, Ohio, US; abrégé no. 339155, KOBAYASHI, FUMITO ET AL: "Antimicrobial cards for infection prevention" XP002133713	1
A	abrégé & JP 08 238871 A (KYODO PRINTING CO LTD, JAPAN) 17 septembre 1996 (1996-09-17)	2-9
X	US 5 037 989 A (WILLINGHAM GARY L ET AL) 6 août 1991 (1991-08-06) revendications 8-14 colonne 2, ligne 59 -colonne 3, ligne 2 colonne 3, ligne 29 -colonne 4, ligne 2	2,4
x	WO 97 20464 A (TROY CORP ;HAHN LOTHAR (DE)) 12 juin 1997 (1997-06-12) revendications 1,19	2,4-7
X A	WO 97 46627 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TAKAHASHI TOSHIHITO (JP); UKACHI TA) 11 décembre 1997 (1997-12-11) cité dans la demande page 1, ligne 13 -page 2, ligne 11 page 20, ligne 3 -page 22, ligne 7 page 3, ligne 20 -page 4, ligne 7	1
x	EP 0 328 421 A (UNIV COLUMBIA) 16 août 1989 (1989-08-16)	10
A	revendications 1,2	10
X	US 3 920 836 A (MCINTOSH ROBERT H ET AL) 18 novembre 1975 (1975-11-18) colonne 1, ligne 7 -colonne 3, ligne 15	1
	·	: .
- 1		

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de families de brevets

PCT/FR 00/01750

	ument brevet cit oport de recherc		Date de publication	Me fam	embre(s) de la ille de brevet(s)		Date de publication
EP	0606762	A	20-07-1994	DE	69320167	D	10-09-1998
		••	20 0/ 1554	DE	69320167		21-01-1999
				JP	6240094		30-08-1994
				US	5614568		
					0014300	н 	25-03-1997
WO	9309817	Α	27-05-1993	SE	469415		05-07-1993
				AU	664215	В	09-11-1999
				AU	2959092	Α	15-06-1993
				BR	9206791	Α	31-10-1999
				CA	2122335	Α	27-05-1993
				EP	0614380	Α	14-09-1994
	•			FI	942312	Α	18-05-1994
				JP	7501243		09-02-199
				MX	9206660		31-05-1994
				NO	941847		24-05-1994
				SE	9103438		22-05-1993
				US	5603896		18-02-1997
JP	8238871	A	17-09-1996	AUCI	JN		
US	5037989	A	06-08-1991	AT	133833	T	15-02-1996
				ÄÜ	643766		25-11-1993
				AU	7408891		10-10-1991
			•	CA	2038982		06-10-1991
				DE	69116916		21-03-1996
				DE	69116916	Ť	05-09-1996
				EP	0450916	À	09-10-1991
				ES	2084101	Î	01-05-1996
				HU	213251		28-04-1997
				ΪĒ	75699		10-09-1997
				ĬĹ	97749		29-06-1995
				JP	4221374		11-08-1992
				KR	171601		01-02-1999
				PT	97259		31-01-1992
WO	9720464	Α	12-06-1997	AU	1290597	Δ	27-06-1997
		••	12 00 1337	ÜS	5733362		31-03-1998
	0745507		11 10 1667				
WU	9746627	A	11-12-1997	JP	9324135		16-12-1997
				AU 	2981897	A	05-01-1998
EP	0328421	Α	16-08-1989	US	5019096		28-05-1991
	•			AT	88096		15-04-1993
		•		AU	2989589		17-08-1989
				AU	636767		06-05-1993
				AU	7922991	Α	03-10-1991
				DE	68905939	D	19-05-1993
			•	DE	68905939		05-08-1993
				JP	2017071		22-01-1990
			•	JP	7090039		04-10-1995
	•		•	US	5133090		28-07-1992
				. US	5616338		01-04-1997
US	3920836	A	18-11-1975	US	3928563	Α	23-12-1975